



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

DA
⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 368 215
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 89120523.9

⑮ Int. Cl. 5: C08K 5/21, C08L 33/06,
C08L 61/32, C09D 133/06,
C09D 161/32, // (C08L33/06,
61:32), (C08L61/32,33:06)

⑭ Anmeldetag: 06.11.89

⑯ Priorität: 09.11.88 DE 3837965

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑲ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑳ Erfinder: Eisele, Wolfgang, Dr.
Niedererdstrasse 103
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Etling, Hans, Dr.
Pommernstrasse 12
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)
Erfinder: Pfalzgraf, Walter
Karl-Marx-Strasse 37
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Pitteroff, Walter, Dr.
In den Hahndornen 10
D-6719 Bobenheim(DE)
Erfinder: Wittmann, Otto
Mex-Beckmann-Strasse 13 b
D-6710 Frankenthal(DE)

㉑ Hitzehärtbare, wässrige Kunstharsz-Mischungen zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.

㉒ Die vorliegende Erfindung betrifft hitzehärtbare, wässrige Kunstharsz-Mischungen zur Beschichtung von Holzwerkstoffen auf Basis von veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und wässrigen Kunstharsz-Dispersionen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen und die Verwendung zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.

EP 0 368 215 A1

verwendende Melamin-Formaldehyd-Harzkomponente in einem besonders hohen Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : über 4 hergestellt wird.

Zu den Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes auszuführen:

Als Aufbaukomponente (A) werden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 4,5 bis 5,8, bevorzugt 1 : 5 bis 5,5. Sie sind mit C₁- bis C₄-Alkanolen wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol verethert. Bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

Die Herstellung der Aufbaukomponente (A) ist allgemein bekannt. Zunächst wird 1 Mol Melamin mit 6 bis 12 Mol Formaldehyd bei pH-Werten von 7 bis 9 und bei Temperaturen von 40 bis 80 °C kondensiert, mit 20 bis 30 Mol Methanol versetzt und bei pH-Werten von 1 bis 5 und Temperaturen von 40 bis 80 °C verethert. Die Kondensationsbedingungen richten sich nach der für das Harz gewünschten Wasserverdünnbarkeit, die mindestens 1 : 6 beträgt. Nach der Kondensation werden die Melamin-Harze durch Destillation von überschüssigem Methanol und Formaldehyd befreit. Eventuell vorhandener restlicher Formaldehyd wird bei Zusatz von Harnstoff (c) bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 90 °C, bevorzugt 60 bis 70 °C umgesetzt.

Die Aufbaukomponente (A) wird in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% verwendet. Sie liegt als 60 bis 90 gew.-%ige wäßrige Lösung vor.

Als Aufbaukomponente (B) werden Copolymerisat-Dispersionen verwendet, deren Copolymerisate Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol-, N-Alkoxyethyl-, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthalten. Die obengenannten funktionellen Gruppen im Copolymerisat werden auf übliche Weise durch Einpolymerisieren entsprechender Monomerer die diese funktionellen Gruppen tragen, erhalten.

Die Copolymerisate enthalten die obengenannten funktionellen Gruppen im allgemeinen in solchen Mengen, daß sie 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,3 bis 15, bezogen auf das Copolymerisat, dieser Monomeren mit funktionellen Gruppen einpolymerisiert enthalten.

Als Comonomere der Monomeren mit den obengenannten funktionellen Gruppen eignen sich die üblichen, damit copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. C₁- bis C₁₂-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkylester, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat und Laurylmethacrylat; Vinylester von C₂-bis C₄-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat und Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Dialkylester der Maleinsäure und Fumarsäure, Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol; Acrylnitril, Methacrylnitril, in geringen Mengen von bis zu 5 Gew.-% des Copolymeren Acrylamid, Methacrylamid sowie Vinylether mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid; mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Butadien und Isopren sowie Gemische der obgenannten Monomeren, soweit sie miteinander copolymerisierbar sind. Bevorzugte Comonomere sind Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol und Butadien.

Die Aufbaukomponente (B) wird in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% verwendet. Sie liegt als 40 bis 60 gew.-%ige wäßrige Dispersion vor.

Als Komponente (C) wird Harnstoff in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% verwendet. Er kann in fester Form oder als wäßrige Lösung verwendet werden.

Zur Herstellung der Kunsthärz-Mischung werden die Komponenten (A) und (C) unter Rühren bei Raumtemperatur bis 90 °C gemischt, auf Raumtemperatur abkühlen lassen, mit der Komponente (B) gemischt und durch Zugabe von anorganischen oder organischen Basen auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt.

Es können aber auch alle drei Komponenten (A), (B) und (C) unter Rühren bei Raumtemperatur bis 90 °C gemischt und auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt werden.

Die erhaltenen wäßrigen Kunsthärz-Mischungen weisen einen Feststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% auf. Sie sind unbegrenzt wasserverdünnbar. Der Kunsthärzmischung können noch bis zu 5 Gew.-% weiterer Modifizierungs- und Hilfsmittel wie Härter, weitere Vernetzer oder Lösemittel zugesetzt werden.

Bei der Verwendung der Kunsthärz-Mischung zur Herstellung von Finish-Folien werden in an sich bekannter Weise saugfähige Papiere mit einer erfundungsgemäßen Kunsthärz-Mischung getränkt, im Heißluftstrom bei Temperaturen von 140 bis 200 °C getrocknet und gehärtet. Diese Folien werden anschließend mit konventionellen Lacken vom Typ SH oder DU lackiert. Die fertigen Folien werden bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 180 °C und Drücken von 2 bis 15 N/cm² auf Holzwerkstoffe wie Spanplattenträger aufgeleimt. Die Formaldehydemission der Oberfläche liegt nach der "Gasanalysen-Methode" unter 0,5 mg/m² x Std.. Die Oberflächen sind klar und hochglänzend und zeigen eine niedrige Wasseraufnahme bei guten mechanischen Eigenschaftswerten.

Formaldehyd-Harz) und wurden mit einem Klebstoff auf Polyvinylacetat-Basis (Weißeim) auf eine handelsübliche Holzspanplatte der Emissionsklasse E1 aufgeleimt. An den so beschichteten Werkstoffen wurde die Formaldehydabgabe (DIN 52 368 Gasanalyse) ermittelt. An den Kunststoff-Furnieren wurde ferner die Wasseraufnahme nach einer Stunde Wassertlagerung bei 20 °C bestimmt.

5

Beispiel 4

10 Vergleichsbeispiel

Aus 50 g eines im Handel erhältlichen Harnstoff-Formaldehyd-Harzes mit einem Molverhältnis U : F von 1 : 1,6 und 45 g der Copolymerisat-Dispersion (B) wurde eine Imprägnierflotte gemischt, der noch 0,8 g eines Härtungskatalysators (Ammoniumchlorid) zugesetzt wurden. Mit dieser Imprägnierflotte wurden Dekorpapiere mit einem Gewicht von 80 g/m² so getränkt, daß ein Festharzauftrag von ca. 50 Gew.-% entstand. Nach dem Lackieren mit dem im Beispiel 3 aufgeführten säurehärtenden Strukturlack (SH) wurde dieses Kunststoff-Furnier mit Weißeim auf eine Spanplatte der Emissionsklasse E1 aufgeleimt. Gemessen wurde ebenfalls die Wasseraufnahme und die Formaldehydabgabe.

20

Ergebnisse:		
	Formaldehydabgabe nach DIN 52 368	Wasseraufnahme nach 1 h Wassertlagerung 20 °C
25	Harzmischung 1 Beispiel 1	0,21 mg FA/m ² ·h
	Harzmischung 2 Beispiel 2	0,45 mg FA/m ² ·h
	Vergleichsbeispiel Beispiel 4	9 mg FA/m ² ·h

30 Die erfindungsgemäßen Kunstarzmischungen gemäß Beispiel 1 und 2 waren lagerstabil und konnten auch nach 8 Wochen ohne Beeinträchtigung des Penetrationsvermögens zu Oberflächenbeschichtungsmaterial verarbeitet werden, das eine vernachlässigbare Formaldehydabgabe aufweist und dennoch sehr wasserbeständig ist.

35

Ansprüche

1. Hitzhärtbare, wässrige Kunstarz-Mischung zur Beschichtung von Holzwerkstoffen, enthaltend (A) 5 bis 50 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 4,5 bis 5,8.
- 40 (B) 5 bis 60 Gew.-% eines in Form einer wässrigen Dispersion vorliegenden und durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Copolymerisates aus überwiegenden Anteilen von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-alkylestern, untergeordneten Anteilen von Comonomeren mit den zur Vernetzung befähigten Gruppen und sonstigen Comonomeren, und
- 45 (C) 10 bis 50 Gew.-% Harnstoff, wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (A), (B) und (C) auf 100 Gew.-% ergänzen und sich auf den Feststoffgehalt der wässrigen Kunstarz-Mischung beziehen.
- 50 2. Kunstarz-Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein mit C₁- bis C₄-Alkanolen verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt als Komponente (A).
- 55 3. Kunstarz-Mischung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein mit Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt als Komponente (A).
4. Kunstarz-Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 5 bis 5,5 als Komponente (A).
- 55 5. Kunstarz-Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend Copolymerisat-Dispersionen, deren Copolymerisate Carboxyl-, Hydroxyl-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylo-, N-Alkoxyethyl-, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthalten, als Komponente (B).
6. Kunstarz-Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend



EP 89 12 0523

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL5)						
A	EP-A-0 002 044 (BASF) * Patentansprüche; Seite 7, Zeilen 7-22 * ---	1	C 08 K 5/21 C 08 L 33/06 C 08 L 61/32 C 09 D 133/06 C 09 D 161/32 // (C 08 L 33/06 C 08 L 61:32) (C 08 L 61/32 C 08 L 33:06)						
A, D	DE-A-2 635 732 (CASSELLA FARBWERKE) * Patentansprüche * ---	1							
A	EP-A-0 106 979 (AMERICAN CYANAMID CO.) * Patentansprüche * -----	1							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL5)									
C 08 K C 08 L C 09 D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenart</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>12-02-1990</td> <td>HOFFMANN K. W.</td> </tr> </table>				Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	12-02-1990	HOFFMANN K. W.
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	12-02-1990	HOFFMANN K. W.							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							